

M/40 051-US



18

**PCT**  
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro  
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

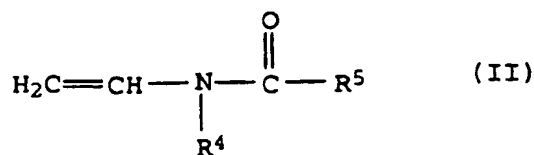
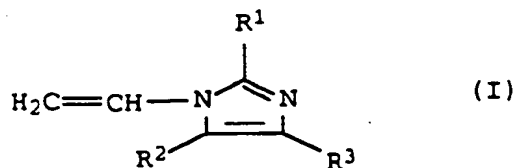
(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C08F 26/00, C11D 3/37	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/37525 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 28. November 1996 (28.11.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02179 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Mai 1996 (21.05.96) (30) Prioritätsdaten: 195 19 339.3 26. Mai 1995 (26.05.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHADE, Christian [DE/DE]; Georg-Herwegh-Strasse 22, D-67061 Ludwigshafen (DE). DETERING, Jürgen [DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 11, D-67117 Limburgerhof (DE). STEIN, Stefan [DE/DE]; Albert-Einstein-Strasse 12, D-55291 Saulheim (DE). BOECKH, Dieter [DE/DE]; Zeppelinstrasse 3, D-67117 Limburgerhof (DE). JÄGER, Hans-Ulrich [DE/DE]; Erschigweg 31, D-67434 Neustadt (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: WATER-SOLUBLE COPOLYMERS CONTAINING POLYMERIZED-IN CROSS-LINKING AGENTS, PROCESS FOR THEIR PREPARATION AND THEIR USE

(54) Bezeichnung: WASSERLÖSLICHE COPOLYMERISATE, DIE VERNETZER EIMPOLYMERISIERT ENTHALTEN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention concerns water-soluble copolymers obtained by the radically initiated solution polymerization of: a) between 10 and 99.5 wt % of at least one vinylimidazole of formula (I), in which R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> are identical or different and stand for H, C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkyl, monomers of formula (II), in which R<sup>4</sup> and R<sup>5</sup> are identical or different and stand for H, C<sub>1</sub> to C<sub>4</sub> alkyl or form with one another a ring of between 3 and 5 methylene groups, N-vinyloxazolidone, N-vinyltriazole, 4-vinylpyridine-N-oxide or mixtures of said monomers; b) between 0 and 89.5 wt% of other copolymerizable monoethylenically unsaturated monomers; and c) between 0.5 and 30 wt% of at least one monomer acting as cross-linking agent with at least two ethylenically unsaturated non-conjugated double bonds. The polymerization is carried out in water and/or polar organic solvents in the presence of polymerization control agents, between 0.1 and 5 parts by weight of polymerization control agents being used per 1 part by weight of cross-linking agent. The invention also concerns a process for preparing said copolymers by radically initiated solution polymerization of the monomers in the presence of polymerization control agents, and the use of the copolymers as additives for washing products.



# **(57) Zusammenfassung**

Wasserlösliche Copolymerisate, die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Lösungspolymerisation von a) 10 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Vinylimidazols der Formel (I), in der R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> gleich oder verschieden sind und für H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl stehen, Monomere der Formel (II), in der R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und für H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl stehen oder einen Ring aus 3 bis 5 Methylengruppen miteinander bilden, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 4-Vinylpyridin-N-oxid oder Mischungen der genannten Monomeren; b) 0 bis 89,5 Gew.-% anderen copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren; und c) 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen in Wasser und/oder polaren organischen Lösemitteln in Gegenwart von Polymerisationsreglern, wobei man auf 1 Gew.-Teil Vernetzer 0,1 bis 5 Gew.-Teile Polymerisationsregler einsetzt, Verfahren zur Herstellung der Copolymerisate durch radikalisch initiierte Lösungspolymerisation der Monomeren in Gegenwart von Polymerisationsreglern und Verwendung der Copolymerisate als Zusatz zu Waschmitteln.

## **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Wasserlösliche Copolymerisate, die Vernetzer einpolymerisiert enthalten, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft wasserlösliche Copolymerisate, die einen Vernetzer einpolymerisiert enthalten, Verfahren zur Herstellung der Copolymerisate durch radikalisch initiierte Polymerisation  
10 von Vinylimidazolen, N-Vinylamiden, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol oder Mischungen der genannten Monomeren, mit mindestens einem als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens 2 ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen in Gegenwart von Polymerisationsreglern, Verfahren zur Herstellung  
15 der wasserlöslichen Copolymerisate und Verwendung der Copolymerisate als Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln.

Aus der DE-A-32 09 224 ist die Herstellung von unlöslichen, nur wenig quellbaren Polymerisaten von basischen Vinylheterocyclen  
20 und deren Copolymerisaten mit bis zu 30 Gew.-% copolymerisierbaren Monomeren und 0,1 bis 10 Gew.-% an Vernetzern in wäßrigem Medium in Abwesenheit von Initiatoren bekannt. Wie aus dem Vergleichsbeispiel dieser Veröffentlichung hervorgeht, erhält man bei der Polymerisation von 100 Gew.-Teilen N-Vinylimidazol und  
25 2 Gew.-Teilen N,N'-Methylenbisacrylamid in wäßriger Lösung unter Verwendung von Azoisobutyronitril als Polymerisationsinitiator steife Gele.

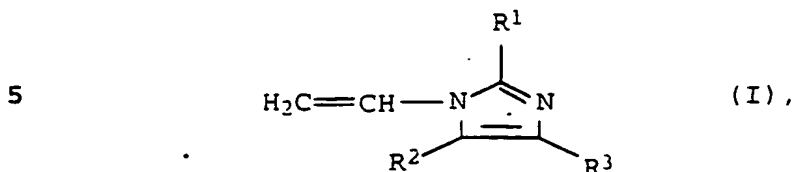
Bei der Copolymerisation von Vinylheterocyclen mit Vernetzern in  
30 wäßriger Lösung in Gegenwart von Radikale bildenden Initiatoren tritt immer eine Gelbildung ein, vgl. das Vergleichsbeispiel der DE-A-40 00 978. Wie aus dieser Literaturstelle außerdem hervorgeht, erhält man durch Polymerisieren eines Vinylheterocyclus mit einem Vernetzer unter Ausschluß von Sauerstoff und von Polymerisationsinitiatoren wasserunlösliche Copolymerisate, die beispielsweise zur Entfernung von Schwermetallionen aus Wein einsetzbar sind.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, wasserlös-  
40 liche Polymere auf Basis von Vinylheterocyclen oder Vinylamiden zur Verfügung zu stellen.

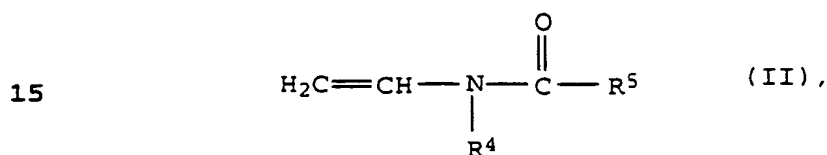
Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wasserlöslichen Copolymerisaten, die einen Vernetzer einpolymerisiert enthalten,  
45 und die erhältlich sind durch radikalisch initiierte Lösungspolymerisation von

2

a) 10 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Vinylimidazols der Formel



10 in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sind und für H,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl stehen, Monomere der Formel



20 in der  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleich oder verschieden sind und für H,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl stehen oder einen Ring aus 3 bis 5 Methylen-  
gruppen miteinander bilden,  
N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 4-Vinylpyridin-N-oxid oder  
Mischungen der genannten Monomeren,

25 b) 0 bis 89,5 Gew.-% anderen copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

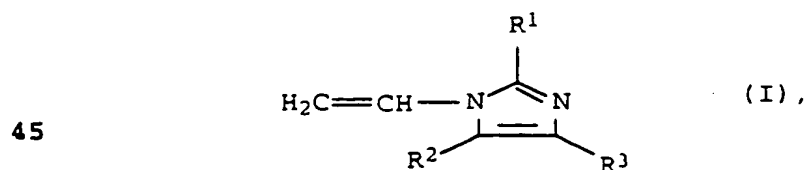
c) 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines als Vernetzer wirkenden  
Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten,  
30 nichtkonjugierten Doppelbindungen

in Wasser und/oder polaren organischen Lösemitteln in Gegenwart  
von Polymerisationsreglern, wobei man auf 1 Gew.-Teil Vernetzer  
0,1 bis 5 Gew.-Teile Polymerisationsregler einsetzt.

35

Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstel-  
lung der wasserlöslichen Copolymerisate, das dadurch gekennzeich-  
net ist, daß man

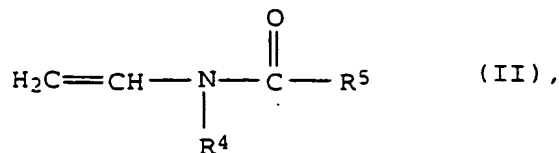
40 a) 10 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Vinylimidazols der Formel



3

in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und für H,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl stehen,  
Monomere der Formel

5



10

in der  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sind und für H,  $C_1$ - bis  $C_4$ -Alkyl stehen oder einen Ring aus 3 bis 5 Methylen-  
gruppen miteinander bilden,  
N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 4-Vinylpyridin-N-oxid oder  
Mischungen der genannten Monomeren,

15

b) 0 bis 89,5 Gew.-% anderen copolymerisierbaren monoethylenisch  
ungesättigten Monomeren und

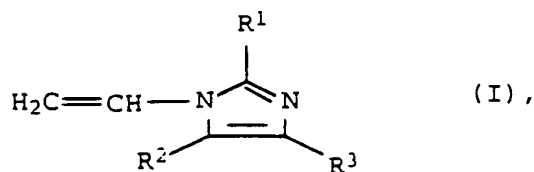
20 c) 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines als Vernetzer wirkenden  
Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten,  
nichtkonjugierten Doppelbindungen

einer Lösungspolymerisation in Wasser und/oder polaren organi-  
25 schen Lösemitteln in Gegenwart von Polymerisationsreglern unter-  
wirft, wobei man auf 1 Gew.-Teil Vernetzer  
0,1 bis 5 Gew.-Teile Polymerisationsregler einsetzt.

Die so herstellbaren wasserlöslichen Copolymerisate werden als  
30 Zusatz zu Wasch- und Reinigungsmitteln verwendet.

Die erfindungsgemäßen Copolymerisate enthalten als Monomere der  
Gruppe (a) vorzugsweise wasserlösliche heterocyclische Monomere  
der Formel

35



40

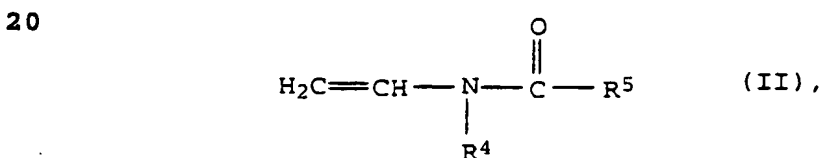
in der  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  gleich oder verschieden sind und für H,  $C_1$ -  
bis  $C_4$ -Alkyl stehen. Die Substituenten  $R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  stehen bevor-  
zugt für H,  $\text{CH}_3$  und  $\text{C}_2\text{H}_5$ .

45

## 4

- Monomere der Gruppe (a) sind beispielsweise 1-Vinylimidazol, 2-Methyl-1-vinylimidazol, 2-Ethyl-1-vinylimidazol, 2-Propyl-1-vinylimidazol, 2-Butyl-1-vinylimidazol, 2,4-Dimethyl-1-vinylimidazol, 2,5-Dimethyl-1-vinylimidazol, 2-Ethyl-4-methyl-1-vinylimidazol, 2-Ethyl-5-methyl-1-vinylimidazol, 2,4,5-Trimethyl-1-vinylimidazol, 4,5-Diethyl-2-methyl-1-vinylimidazol, 4-Methyl-1-vinylimidazol, 5-Methyl-1-vinylimidazol, 4-Ethyl-1-vinylimidazol, 4,5-Dimethyl-1-vinylimidazol oder 2,4,5-Triethyl-1-vinylimidazol.
- Man kann auch Mischungen der genannten Monomere in beliebigen Verhältnissen einsetzen. Vorzugsweise setzt man 2-Methyl-1-vinylimidazol, 2-Ethyl-1-vinylimidazol, 2-Ethyl-4-methyl-1-vinylimidazol, 4-Methyl-1-vinylimidazol oder 1-Vinylimidazol als Monomer der Gruppe (a) ein. Ganz besonders bevorzugt werden 1-Vinylimidazol und 2-Methyl-1-vinylimidazol.

Als Monomere der Gruppe (a) kommen außerdem Verbindungen der Formel



- in Betracht. Die Substituenten  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  bedeuten H,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl. Sie können auch miteinander einen Ring aus 3 bis 5 Methylengruppen bilden. Verbindungen der Formel II sind beispielsweise N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Methyl-N-vinylacetamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylpiperidon oder N-Vinylcaprolactam. Von den Verbindungen der Formel II wird N-Vinylpyrrolidon besonders bevorzugt. Weitere geeignete Verbindungen der Gruppe (a) sind N-Vinylloxazolidon, N-Vinyltriazol und 4-Vinylpyridin-N-oxid. Selbstverständlich ist es auch möglich, Mischungen der genannten Monomeren bei der Copolymerisation einzusetzen. Bevorzugte eingesetzte Monomere der Gruppe (a) sind 1-Vinylimidazol, 1-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinylpyrrolidon sowie Mischungen der genannten Monomeren. Die erfindungsgemäßen Copolymerisate enthalten die Monomeren der Gruppe (a) in einer Menge von mindestens 10 Gew.-%, üblicherweise Mengen von 20 bis 99,5 und vorzugsweise 50 bis 99 Gew.-%. Für die meisten praktischen Anwendungen werden solche Copolymerisate bevorzugt, die 85 bis 98 Gew.-% der Monomeren (a) einpolymerisiert enthalten.
- Die erfindungsgemäßen Copolymerisate können gegebenenfalls andere copolymerisierbare monoethylenisch ungesättigte Monomere enthalten. Solche Monomere, die allein oder in Mischung untereinander

## 5

bei der Copolymerisation eingesetzt werden können, sind beispielsweise (Meth)Acrylester wie Methyl-, Ethyl-, Hydroxyethyl-, Propyl-, Hydroxypropyl-, Butyl-, Ethylhexyl-, Decyl-, Lauryl-, i-Bornyl-, Cetyl-, Palmityl-, Phenoxyethyl- oder Stearylacrylat  
5 oder die entsprechenden Methacrylate, (Meth)Acrylamide wie Acrylamid, N-Methylol-acrylamid, N-tert.-Butylacrylamid, N-tert.-Octylacrylamid, N-Undecylacrylamid oder die entsprechenden Methacrylamide, Vinylester mit 2 bis 30, insbesondere 2 bis 14 Kohlenstoffatomen im Molekül wie Vinylacetat, Vinylpropionat,  
10 Vinyllaurat, Neooctansäurevinylester, Neononansäurevinylester, Neodecansäurevinylester, Styrol, Vinyltoluol,  $\alpha$ -Methylstyrol, ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder ihre entsprechenden Anhydride, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure.

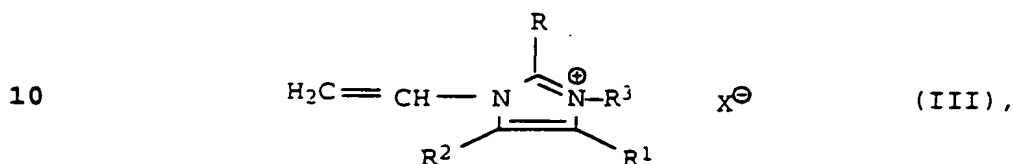
15

Als Monomere (b) sind ebenfalls (Meth)acrylsäureester geeignet, die sich von Aminoalkoholen ableiten. Diese Monomere enthalten ein basisches Stickstoffatom. Sie werden entweder in Form der freien Basen oder in neutralisierter oder quaternisierter Form  
20 eingesetzt. Weitere bevorzugte Monomere sind Monomere, die ein basisches Stickstoffatom und eine Amidgruppe im Molekül enthalten. Beispiele für die genannten bevorzugt in Betracht kommenden Monomeren sind N,N-Dialkylaminoalkylmethacrylate, z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethyl(meth)acrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat und Diethylaminopropylmethacrylat. Basische Monomere, die zusätzlich eine Amidgruppierung im Molekül enthalten, sind N,N'-Dialkylaminoalkyl(meth)acrylamide, beispielsweise N,N'-Di-C<sub>1</sub>- bis  
30 C<sub>3</sub>-alkylamino-C<sub>2</sub>- bis C<sub>6</sub>-alkyl(meth)acrylamide, wie beispielsweise Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid und Dimethylaminopropylmethacrylamid.

35 Weitere Monomere, die ein basisches Stickstoffatom haben, sind 4-Vinylpyridin, 2-Vinylpyridin, Diallyldi-(C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-alkyl)ammonium-Verbindungen und Diallyl-C<sub>1</sub>- bis C<sub>12</sub>-alkylamine. Die basischen Monomere werden bei der Copolymerisation in Form der freien Basen, der Salze mit organischen oder anorganischen Säuren oder  
40 in quaternierter Form eingesetzt. Für die Quaternierung eignen sich beispielsweise Alkylhalogenide mit 1 bis 18 C-Atomen in der Alkylgruppe, beispielsweise Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid. Die Quaternierung der stickstoffhaltigen basischen Monomeren kann auch durch Umsetzung mit Dialkylsulfaten, insbesondere mit Diethylsulfat oder Dimethylsulfat, vorgenommen werden. Beispiele für quaternierte Monomere sind Trimethylammoniumethylmethacrylatchlorid, Dimethylethylammoniumethylmethacrylat-

6

ethylsulfat und Dimethylethylammoniummethacrylamidethylsulfat. Außerdem eignen sich 1-Vinylimidazolium-Verbindungen, die beispielsweise mit C<sub>1</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkylhalogeniden, Dialkylsulfaten oder Benzylchlorid quaterniert oder mit einer Säure in die Salzform überführt sind. Solche Monomere können beispielsweise mit Hilfe der allgemeinen Formel



in der

- 15 R, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> = H, C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl oder Phenyl,  
 R<sup>3</sup> = H, C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub>-Alkyl oder Benzyl und  
 X<sup>⊖</sup> ein Anion ist,

charakterisiert werden. In Formel III kann das Anion ein Halogenion, ein Alkylsulfatanion oder auch der Rest einer anorganischen oder organischen Säure sein. Beispiele für quaternierte 1-Vinylimidazole der Formel III sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumchlorid, 3-Benzyl-1-vinylimidazoliumchlorid oder 3-Ethyl-1-vinylimidazoliumethylsulfat. Selbstverständlich können auch die Polymerisate, die 1-Vinylimidazole der Formel I enthalten, durch Umsetzung mit üblichen Quaternisierungsmitteln wie Dimethylsulfat oder Methylchlorid teilweise quaternisiert werden.

Als Monomere der Gruppe (b) werden solche Verbindungen bevorzugt, die sich bei einer Temperatur von 25°C in Wasser zu mehr als 5 Gew.-% lösen. Falls die Copolymerisate Monomere der Gruppe (b) enthalten, so können sie in Mengen bis zu 89,5, vorzugsweise bis zu 49,5 Gew.-% darin in einpolymerisierter Form vorhanden sein.

35 Die Copolymerisate enthalten zwingend einen Vernetzer einpolymerisiert. Vernetzer sind Verbindungen mit mindestens 2 ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen im Molekül.

40 Geeignete Vernetzer sind zum Beispiel Acrylester, Methacrylester, Allylether oder Vinylether von mindestens zweiwertigen Alkoholen. Die OH-Gruppen der zugrundeliegenden Alkohole können dabei ganz oder teilweise verethert oder verestert sein; die Vernetzer enthalten aber mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Gruppen.

45 Beispiele für die zugrundeliegenden Alkohole sind zweiwertige Alkohole wie 1,2-Ethandiol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 2,3-Butandiol, 1,4-Butandiol,



- But-2-en-1,4-diol, 1,2-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,6-Hexandiol, 1,10-Decandiol, 1,2-Dodecandiol, 1,12-Dodecandiol, Neopentylglykol, 3-Methylpentan-1,5-diol, 2,5-Dimethyl-1,3-hexandiol, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiol, 1,2-Cyclohexandiol,
- 5 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Bis(hydroxymethyl)cyclohexan, Hydroxypivalinsäure-neopentylglycolmonoester, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis[4-(2-hydroxypropyl)phenyl]propan, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 3-Thio-
- 10 pentan-1,5-diol, sowie Polyethylenglykole, Polypropylenglykole und Polytetrahydrofurane mit Molekulargewichten von jeweils 200 bis 10 000. Außer den Homopolymerisaten des Ethylenoxids bzw. Propylenoxids können auch Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid oder Propylenoxid oder Copolymerisate, die Ethylenoxid- und Pro-
- 15 pylenoxid-Gruppen eingebaut enthalten, eingesetzt werden. Beispiele für zugrundeliegende Alkohole mit mehr als zwei OH-Gruppen sind Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, 1,2,5-Pentatriol, 1,2,6-Hexantriol, Triethoxycyanursäure, Sorbitan, Zucker wie Saccharose, Glucose, Mannose. Selbstverständlich können die
- 20 mehrwertigen Alkohole auch nach Umsetzung mit Ethylenoxid oder Propylenoxid als die entsprechenden Ethoxylate bzw. Propoxylate eingesetzt werden. Die mehrwertigen Alkohole können auch zunächst durch Umsetzung mit Epichlorhydrin in die entsprechenden Glycidylether überführt werden.
- 25 Weitere geeignete Vernetzer sind die Vinylester oder die Ester einwertiger, ungesättigter Alkohole mit ethylenisch ungesättigten C<sub>3</sub>- bis C<sub>5</sub>-Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure. Beispiele für
- 30 solche Alkohole sind Allylalkohol, 1-Buten-3-ol, 5-Hexen-1-ol, 1-Octen-3-ol, 9-Decen-1-ol, Dicyclopentenylalkohol, 10-Undecen-1-ol, Zimtalkohol, Citronellol, Crotylalkohol oder cis-9-Octadecen-1-ol. Man kann aber auch die einwertigen, ungesättigten Alkohole mit mehrwertigen Carbonsäuren verestern,
- 35 beispielsweise Malonsäure, Weinsäure, Trimellitsäure, Phthalsäure, Terephthalsäure, Citronensäure oder Bernsteinsäure.

Weitere geeignete Vernetzer sind Ester ungesättigter Carbonsäuren mit den oben beschriebenen mehrwertigen Alkoholen, beispielsweise

40 der Ölsäure, Crotonsäure, Zimtsäure oder 10-Undecensäure.

Geeignet sind außerdem geradkettig oder verzweigte, lineare oder cyclische, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, die über mindestens zwei Doppelbindungen verfügen, die bei aliphatischen Kohlenwasserstoffen nicht konjugiert sein dürfen, z.B.

45 Divinylbenzol, Divinylnoluol, 1,7-Octadien, 1,9-Decadien, 4-Vinyl-1-cyclohexen, Trivinylcyclohexan oder Polybutadiene mit

Molekulargewichten von 200 - 20 000. Als Vernetzer sind ferner geeignet die Acrylsäureamide, Methacrylsäureamide und N-Allylamine von mindestens zweiwertigen Aminen. Solche Amine sind zum Beispiel 1,2-Diaminomethan, 1,2-Diaminoethan, 1,3-Diaminopropan, 5 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, 1,12-Dodecandiamin, Piperazin, Diethylentriamin oder Isophorondiamin. Ebenfalls geeignet sind die Amide aus Allylamin und ungesättigten Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure, oder mindestens zweiwertigen Carbonsäuren, wie sie oben beschrieben wurden. 10

Geeignet sind auch N-Vinyl-Verbindungen von Harnstoffderivaten, mindestens zweiwertigen Amiden, Cyanuraten oder Urethanen, beispielsweise von Harnstoff, Ethylenharnstoff, Propylenharnstoff 15 oder Weinsäurediamid.

Weitere geeignete Vernetzer sind Divinyldioxan, Tetraallylsilan oder Tetravinylsilan. Selbstverständlich können auch Mischungen der vorgenannten Verbindungen eingesetzt werden. 20

Vorzugsweise werden solche Vernetzer eingesetzt, die in der Monomermischung löslich sind. Besonders bevorzugt eingesetzte Vernetzer sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Di- und Triallylamin, Divinylimidazol, N,N'-Divinylethylenharnstoff, Umsetzungsprodukte mehrwertiger Alkohole mit Acrylsäure oder Methacrylsäure, Methacrylsäureester und Acrylsäureester von Polyalkylenoxiden oder mehrwertigen Alkoholen, die mit Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzt worden sind. Ganz besonders bevorzugt als Vernetzer sind Methylenbis- 25 acrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff und Acrylsäureester von Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin oder Acrylsäureester von mit Ethylenoxid und/oder Epichlorhydrin umgesetzten Glykol, Butandiol, Trimethylolpropan oder Glycerin. 30

Die Vernetzer sind in den Copolymerisaten in Mengen von 0,5 bis 30, vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-% in einpolymerisierter Form enthalten. Die meisten bisher hergestellten erfindungsgemäßen Copolymerisate enthalten vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% der Vernetzer einpolymerisiert. 35

Die Monomeren (a) und gegebenenfalls (b) und (c) werden nach Art einer Lösungspolymerisation in Wasser und/oder polaren organischen Lösemitteln copolymerisiert. Geeignete polare organische Lösemittel sind beispielsweise mit Wasser mischbare Verbindungen 40 wie Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon, Dioxan, Dimethylsulfoxid, Aceton, Glykole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylen-

glykol sowie Blockcopolymerisate aus Ethylenoxid und Propylenoxid sowie veretherte Polyalkylenglykole, die beispielsweise durch Alkylierung von Alkylenglykolen und Polyalkylenglykolen erhältlich sind. Geeignet sind beispielsweise die C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Äthylend-  
5 gruppen enthaltenden Glykole oder Polyethylenglykole. Die Veretherung kann ein- oder auch beidseitig erfolgen. Weitere geeignete Lösemittel sind Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Aceton. Man kann entweder ein einziges Lösemittel einsetzen oder die Copolymerisation auch in Gegenwart von Lösemittel-  
10 mischungen durchführen. Besonders bevorzugte Lösemittel sind Wasser, C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol und n-Propanol sowie Mischungen der genannten Lösemittel. Die Lösemittel werden üblicherweise in einer solchen Menge eingesetzt, daß man Copolymerisat-Lösungen mit einem Copolymerisat-Gehalt von  
15 5 bis 80, vorzugsweise 10 bis 60 Gew.-% erhält.

Die Copolymerisation erfolgt in Gegenwart von Polymerisationsreglern. Geeignete Polymerisationsregler werden beispielsweise ausführlich beschrieben von K.C. Berger und G. Brandrup in  
20 J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York, 1989, S. II/81 - II/141. Beispiele für Polymerisationsregler sind Halogenverbindungen wie Tetrachlormethan, Chloroform, Bromtrichlormethan, Bromoform, Allylverbindungen wie Allylalkohol oder 2,5-Diphenyl-1-hexen,  
25 Aldehyde, Ameisensäure, ihre Salze oder Ester. Bevorzugt eingesetzt werden Regler, die Schwefel in gebundener Form enthalten.

Verbindungen dieser Art sind beispielsweise anorganische Hydrogensulfite, Disulfite und Dithionite oder organische Sulfide,  
30 Disulfide, Polysulfide, Sulfoxide, Sulfone und Mercaptoverbindungen. Folgende Polymerisationsregler werden beispielhaft genannt: Di-n-butylsulfid, Di-n-octylsulfid, Diphenylsulfid, Thiodiglykol, Ethylthioethanol, Diisopropyldisulfid, Di-n-butyl-disulfid, Di-n-hexyldisulfid, Diacetyldisulfid, Diethanolsulfid,  
35 Di-t-butyltrisulfid und Dimethylsulfoxid. Bevorzugt als Polymerisationsregler eingesetzte Verbindungen sind Mercaptoverbindungen, Dialkylsulfide, Dialkyldisulfide und/oder Diarylsulfide. Beispiele für diese Verbindungen sind Ethylthioglykolat, Cystein, 2-Mercaptoethanol, 1,3-Mercaptopropanol, 3-Mercaptopropan-1,2-diol, 1,4-Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure,  
40 3-Mercaptopropionsäure, Mercaptobernsteinsäure, Thioglycerin, Thioessigsäure, Thioharnstoff und Alkylmercaptane wie n-Butylmercaptan, n-Hexylmercaptan oder n-Dodecylmercaptan.

45 Bei der Copolymerisation werden Mercaptoalkohole und/oder Mercapto-carbonsäuren bevorzugt als Regler eingesetzt. Um wasserlösliche Copolymerisate zu erhalten, setzt man auf 1 Gew.-Teil eines

## 10

Vernetzers 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,2 bis 2, und insbesondere 0,25 bis 1 Gew.-Teile eines Polymerisationsreglers ein.

Die Monomeren werden radikalisch nach Art einer Lösungspolymerisation copolymerisiert. Um die Copolymerisation zu initiieren, setzt man die üblicherweise bei solchen Verfahren benutzten Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren ein.

Solche Radikale bildenden Initiatoren sind alle üblichen Peroxi- und Azoverbindungen, beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide und Peroxiester, wie Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Diacylperoxide wie Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid und Dioctanoylperoxid oder Perester wie tert.-Butylperoctanoat, tert. Butylperpivalat, tert.-Amylperpivalat oder tert.-Butylperneodecanoat sowie Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propan]dihydrochlorid, 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobisisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), Dimethyl-2,2'-azobis(isobutyrat), 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 1,1'-Azobis(1-cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azobis(2,4,4-trimethyl-pentan) oder 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril. Man kann selbstverständlich auch Initiatormischungen oder die bekannten Redoxinitiatoren verwenden. Beispiele für Redoxinitiatoren sind Kombinationen aus mindestens einer Peroxoverbindung wie Kalium-, Natrium- oder Ammoniumpersulfat, Natriumhypochlorit, Natriumperborat, Natriumpercarbonat, Wasserstoffperoxid, tert.-Butylhydroperoxid oder Di-tert.-butylperoxid und mindestens einem Reduktionsmittel wie Ascorbinsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Natriumsulfat, Natriumhydrogensulfit, Acetonsulfit, Natriumdithionit, Natrium-N-hydroxymethylsulfinat oder einem tertiären Amin wie Dimethylphenylamin. Vorzugsweise verwendet man solche Initiatoren, die sich in Wasser, Methanol, Ethanol oder Isopropanol zu mehr als 5 Gew.-% bei einer Temperatur von 25°C lösen. Die Initiatoren werden in den üblichen Mengen eingesetzt, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomeren.

Die Copolymerisation erfolgt nach den üblichen Verfahrenstechniken der Lösungspolymerisation, z.B. nach der sogenannten Batch-Polymerisation, bei der man die Monomeren (a) und (c) sowie gegebenenfalls (b), Polymerisationsregler und Initiator in einem Lösemittel vorlegt und auf die Polymerisationstemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird bevorzugt solange bei der Polymerisationstemperatur gerührt, bis die Umsetzung der Monomeren mehr als 99,9 % beträgt. Die Zugabe der Polymerisationsinitiatoren kann

## 11

bei diesen Verfahren gegebenenfalls auch erst nach Erreichen der Polymerisationstemperatur erfolgen.

- Weitere Verfahrensvarianten sind Zulaufmethoden, die bevorzugt angewendet werden. Dabei werden einzelne oder alle Reaktionsteilnehmer ganz oder teilweise, absatzweise oder kontinuierlich, gemeinsam oder in getrennten Zuläufen zu einer Reaktionsmischung gegeben. So kann man beispielsweise zu einem Gemisch der Monomeren und eines Lösemittels bei der Polymerisationstemperatur innerhalb einer gegebenen Zeit eine Lösung des Polymerisationsreglers und eine Initiatorlösung kontinuierlich oder absatzweise zugeben. Es ist jedoch auch möglich, eine Mischung aus Regler und Initiator der auf Polymerisationstemperatur erwärmten Vorlage zuzudosieren. Eine andere Variante besteht darin, den Initiator unterhalb oder bei der Polymerisationstemperatur in die Vorlage zu geben und nur den Regler oder eine Lösung des Reglers nach Erreichen der Polymerisationstemperatur innerhalb eines vorgegebenen Zeitraums dem Reaktionsgemisch zuzuführen. In einer weiteren Variante werden zu einem Gemisch aus Regler, Monomeren (a) und gegebenenfalls Monomeren (b) und einem Lösemittel der Initiator und der Vernetzer (c) nach Erreichen der Polymerisationstemperatur zugegeben. Man kann auch die Vorlage auf Polymerisationstemperatur erwärmen und dann Regler, Initiator und Monomere (c) in getrennten Zuläufen oder gemeinsam zugeben. Selbstverständlich können auch Regler, Initiator, Monomere (c) und Monomere (a) und gegebenenfalls Monomere (b) zu einer auf Polymerisationstemperatur erwärmten Vorlage gegeben werden. Vorzugsweise verwendet man Wasser oder ein Gemisch aus Wasser und mindestens einem Teil der Monomeren (a) und gegebenenfalls (b) sowie gegebenenfalls weitere Komponenten als Vorlage. Besonders bevorzugt ist hierbei eine Verfahrensweise, bei der die Polymerisationsregler während der Polymerisation der Monomeren kontinuierlich oder portionsweise zudosiert werden.
- Die Konzentration der Monomeren im Reaktionsmedium beträgt üblicherweise 10 bis 60 und liegt vorzugsweise in dem Bereich von 20 bis 45 Gew.-%. Die Polymerisation wird so geführt, daß eine sichtbare Vergelung des Reaktionsansatzes unterbleibt. Sofern Gelteilchen entstehen sollten, haben diese einen Durchmesser von weniger als 1 mm, vorzugsweise weniger als 500 nm, bestimmt durch Streulichtmessung im gewählten Reaktionsmedium. Die entstehenden Copolymerisate sind in dem Reaktionsmedium homogen löslich. Sie besitzen K-Werte von 10 bis 300 (bestimmt nach H. Fikentscher in wäßriger Lösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-%).

## 12

Die Polymerisationstemperaturen liegen üblicherweise in dem Bereich von 30 bis 150, vorzugsweise von 50 bis 120°C.

Die Herstellung von Polymerisaten, die 4-Vinylpyridin-N-oxid  
5 (formal) einpolymerisiert enthalten, erfolgt bevorzugt durch Copolymerisation von 4-Vinylpyridin und anschließende N-Oxidation des Pyridinrings mit z.B. in situ hergestellter Peressigsäure.

Die bei der Polymerisation entstandenen Mischungen können im  
10 Anschluß an den Polymerisationsprozeß einer physikalischen oder chemischen Nachbehandlung unterworfen werden. Solche Verfahren sind beispielsweise die bekannten Verfahren zur Restmonomeren-reduzierung wie z.B. die Nachbehandlung durch Zusatz von Poly-  
15 merisationsinitiatoren oder Mischungen mehrerer Polymerisations-initiatoren bei geeigneten Temperaturen oder Erhitzen der Poly-  
merisationslösung auf Temperaturen oberhalb der Polymerisations-temperatur, eine Nachbehandlung der Polymerlösung mittels Wasser-  
dampf oder Strippen mit Stickstoff oder Behandeln der Reaktions-  
mischung mit oxidierenden oder reduzierenden Reagenzien, Adsorp-  
20 tionsverfahren wie die Adsorption von Verunreinigung an ausge-  
wählten Medien wie z.B. Aktivkohle oder eine Ultrafiltration. Es können sich auch die bekannten Aufarbeitungsschritte anschließen, beispielsweise geeignete Trockenverfahren wie Sprüh-, Gefrier-  
oder Walzentrocknung oder an die Trocknung anschließende Agglo-  
25 merationsverfahren. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen restmonomerenarmen Mischungen können auch direkt in den Handel gebracht werden.

Die Copolymeren werden beispielsweise als Additiv für pharma-  
30 zeutische oder kosmetische Zubereitungen, als Klebstoffzusatz, als Additiv bei der Papierherstellung, zur Stabilisierung von En-  
zymen oder zur Adsorption von Metallionen, Farbstoffen oder Säuren verwendet. Besonders bevorzugt ist die Verwendung als Zu-  
satz zu Waschmitteln. Die Copolymeren bewirken beim Waschen von  
35 gefärbten und weißen Textilien eine Inhibierung der Farbstoff-  
übertragung auf die nichtgefärbten Textilien. Insbesondere die vernetzten Copolymere aus N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon  
sind für die Verwendung in Vollwaschmitteln besonders geeignet, weil sie bei geringen Farbstoffkonzentrationen in der Waschflotte  
40 deutlich besser wirksam sind als lösliche Polymere. In der Voll-  
wäsche wird aber in der Regel hauptsächlich weißes und gering ge-  
färbtes Waschgut sowie sehr waschecht gefärbtes Waschgut  
gewaschen. Waschgut, das in hohem Maße Farbstoff abgibt, ist in  
der Regel nur durch ein Versehen und damit in einem sehr kleinen  
45 Anteil im Waschgut enthalten, z.B. wenn eine farbige Socke mitge-  
waschen wird. Die vernetzten Copolymeren, die geringe Mengen  
Farbstoff deutlich stärker binden als wasserlösliche Farbübertra-

## 13

gungsinhibitoren, haben daher gegenüber den wasserlöslichen Produkten einen großen Vorteil in der Anwendung.

Die Waschmittel können pulverförmig sein oder auch in flüssiger  
5 Einstellung vorliegen. Die Zusammensetzung der Wasch- und Reinigungsmittel kann sehr unterschiedlich sein. Wasch- und Reinigungsmittelformulierungen enthalten üblicherweise 2 bis 50 Gew.-%  
Tenside und gegebenenfalls Builder. Diese Angaben gelten sowohl für flüssige als auch für pulverförmige Waschmittel. Wasch- und  
10 Reinigungsmittelformulierungen, die in Europa, in den U.S.A. und in Japan gebräuchlich sind, findet man beispielsweise in Chemical and Engr. News, Band 67, 35 (1989) tabellarisch dargestellt. Weitere Angaben über die Zusammensetzung von Wasch- und Reinigungsmitteln können Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie,  
15 Verlag Chemie, Weinheim 1983, 4. Auflage, Seiten 63 bis 160, entnommen werden. Die Waschmittel können gegebenenfalls noch ein Bleichmittel enthalten, z.B. Natriumperborat oder Natriumpercarbonat, das im Fall seines Einsatzes in Mengen bis zu 30 Gew.-% in der Waschmittelformulierung enthalten sein kann. Die Wasch-  
20 oder Reinigungsmittel können gegebenenfalls weitere übliche Zusätze enthalten, z.B. Komplexbildner, Trübungsmittel, optische Aufheller, Enzyme, Parfümöle, andere Farbübertragungsinhibitoren, Vergrauungsinhibitoren, Soil-Release-Polymere und/oder Bleichaktivatoren. Sie enthalten die erfindungsgemäßen Copolymeren in  
25 Mengen von 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 3 Gew.-%.

Die K-Werte der Copolymerisate wurden bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 - 64 und 71 - 74 (1932) in wäßriger Lösung bei 25°C und einer Polymerkonzentration  
30 von 1 Gew.-%. Die Prozentangaben in den Beispielen bedeuten Gewichtsprozent.

#### Beispiele

##### 35 Beispiel 1

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser, 50 g N-Vinylpyrrolidon und 50 g Vinylimidazol unter Rühren mit einem Anker-  
rührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C auf-  
40 gewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 0,3 g Mercaptoethanol in 30 g Isopropanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 2 g Divinylethylenharnstoff in 30 ml Isopropanol während 1,5 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3 Stunden bei dieser  
45 Temperatur gerührt. Der Isopropylalkohol wurde anschließend mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch

## 14

entfernt. Man erhielt eine klare, geruchsarme Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 18,6 % und einem K-Wert von 23,3.

## Beispiel 2

5

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser, 100 g N-Vinylpyrrolidon unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 2,5 g Mercaptoethanol in 30 g i-Propanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 8 g N,N'-Divinylethylenharnstoff in 70 ml i-Propanol während 1,9 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Isopropylalkohol wurde anschließend mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Man erhielt eine farblose, klare, geruchsarme Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 17,1 % und einem K-Wert von 40,4. Durch gaschromatographische Analyse konnte kein N-Vinylpyrrolidon mehr in der Reaktionsmischung nachgewiesen werden.

20

## Beispiel 3

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 2 g Mercaptoethanol in 30 g i-Propanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 6 g Methylenbisacrylamid, 50 g N-Vinylpyrrolidon und 50 g 1-Vinylimidazol während 2 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Isopropylalkohol wurde anschließend mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Man erhielt eine hellgelbe, klare, geruchsarme Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 18,3 % und einem K-Wert von 22,0.

35

## Beispiel 4

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser, 50 g N-Vinylpyrrolidon und 50 g 1-Vinylimidazol unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 2 g Mercaptoethanol in 30 g i-Propanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 4 g Divinylethylenharnstoff in 30 ml i-Propanol während 1,75 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Isopropylalkohol wurde anschließend mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch

40

45



## 15

entfernt. Man erhielt eine hellgelbe, geruchsarme Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 18,8 % und einem K-Wert von 36,8.

## Beispiel 5

5

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser, 50 g N-Vinylpyrrolidon und 50 g 1-Vinylimidazol unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g  
10 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 5 g Mercaptoethanol in 30 g i-Propanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 10 g Divinylethylenharnstoff in 70 ml i-Propanol während 1,85 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3,5 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Der Isopropylalkohol wurde anschließend  
15 mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Man erhielt eine klare, geruchsarme Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 21,5 % und einem K-Wert von 24,9.

Eine Molekulargewichtsbestimmung durch Kleinwinkel-Lichtstreuung  
20 in 0,1 n NaCl-Lösung ergab einen Wert von  $M_w=78\ 000$ . Zum Vergleich wurde ein Copolymer aus N-Vinylpyrrolidon und 1-Vinylimidazol im Gewichtsverhältnis 1:1 und mit einem K-Wert von 24,4, das ohne Zusatz von N,N'-Divinylethylenharnstoff hergestellt worden war, untersucht. Man erhielt einen Wert von  $M_w=19\ 000$ . Der Vergleich  
25 beider Werte unterstreicht den verzweigten Charakter des erfindungsgemäßen Polymers.

## Beispiel 6

30 In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser und 100 g 1-Vinylimidazol unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)-dihydrochlorid und 5 g Mercaptoethanol in 30 g Wasser und  
35 parallel ein zweiter Zulauf aus 8 g Triethylenglykoldiacrylat in 50 ml Wasser während 2 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch einer Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhielt eine hellgelbe, geruchsarme  
40 Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 18,9 % und einem K-Wert von 21,4.

## Beispiel 7

45 In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser und 50 g Vinylpyrrolidon und 50 g 1-Vinylimidazol unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C auf-

## 16

gewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 1 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 1 g Mercaptoethanol in 30 g Isopropanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 2 g Divinylethylenharnstoff in 30 ml Isopropanol während 1,5 Stunden zugegeben. Der Reaktionsansatz wurde noch weitere 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Das Isopropanol wurde anschließend mit Hilfe einer Wasserdampfdestillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Man erhielt eine klare, geruchsarme Polymerlösung mit einem Feststoffgehalt von 27,8 % und einem K-Wert von 52,3.

10

## Vergleichsbeispiel 1

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser, 50 g N-Vinylpyrrolidon und 50 g Vinylimidazol unter Rühren mit einem Anker-  
rührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 30 g Isopropanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 2 g N,N'-Divinylethylenharnstoff in 30 ml Isopropanol während 1,5 Stunden zugegeben. 45 min nach  
Beginn der Zuläufe war der Ansatz vollständig vergelt.

## Vergleichsbeispiel 2

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser, 50 g N-Vinylpyrrolidon und 50 g Vinylimidazol unter Rühren mit einem Anker-  
rührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 0,2 g Mercaptoethanol in 30 g Isopropanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 2,5 g N,N'-Divinylethylenharnstoff in 30 ml Isopropanol während 1,5 Stunden zugegeben. Der Ansatz vergelt noch während der Zudosierung der Zuläufe.

## Vergleichsbeispiel 3

35

In gleicher Weise wie Beispiel 2 wurde ein Versuch unter Verwendung von 0,75 g Mercaptoethanol durchgeführt. Man erhielt eine wäßrige Suspension grober Gelteilchen.

## 40 Vergleichsbeispiel 4

In einer 1-l-Rührapparatur wurden 400 ml Wasser unter Rühren mit einem Ankerrührer bei 200 Umdrehungen/min im Stickstoffstrom auf 80°C aufgewärmt. Bei dieser Temperatur wurde ein erster Zulauf aus 2 g 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril) und 0,5 g Mercaptoethanol in 30 g i-Propanol und parallel ein zweiter Zulauf aus 6 g Methylenbisacrylamid, 50 g N-Vinylpyrrolidon und 50 g Vinyl-

17

imidazol während 2 Stunden zugegeben. Während der Zugabe der Komponenten bildeten sich trübe Gelteilchen in der Lösung. Man erhielt schließlich eine wäßrige Suspension grober Gelteilchen.

## 5 Anwendungstechnische Beispiele

### Prüfmethode

Weißes Baumwoll-Prüfgewebe wurde unter den in Tabelle 1 genannten Waschbedingungen und unter Zusatz des Waschmittels gemäß Tabelle 2 in Gegenwart von Farbstoff gewaschen. Der Farbstoff wurde entweder während des Waschvorgangs von Baumwolltestfärbungen abgelöst oder der Waschflotte als Farbstofflösung zugesetzt (siehe Tabelle 1).

15

Tabelle 1 enthält die Waschbedingungen für die Beispiele. Die Zusammensetzung der verwendeten Waschmittel ist in Tabelle 2 gegeben. Die Messung der Anfärbung des Prüfgewebes erfolgte photometrisch. Aus den an den einzelnen Prüfgeweben gemessenen Remissionswerten wurden nach dem in A. Kud, Seifen, Öle, Fette, Wachse, Band 119, 590-594 (1993) beschriebenen Verfahren die jeweiligen Farbstärken der Anfärbungen bestimmt. Aus den Farbstärken für den Versuch mit der jeweiligen Prüfsubstanz, der Farbstärke für den Versuch ohne Prüfsubstanz und der Farbstärke des Prüfgewebes vor der Wäsche wird nach dem in o.g. Literaturstelle beschriebenen Verfahren die farbübertragungsinhibierende Wirkung der Prüfsubstanz in % ermittelt (Farbübertragungsinhibierung wird dabei analog zur Vergrauungsinhibierung behandelt). Die Wirksamkeiten sind in Tabelle 3 und 4 für die verschiedenen Farbstoffe aufgeführt.

35

40

45

Tabelle 1: Waschbedingungen

	Prüfserie 1		Prüfserie 2
5	Gerät	Launder-O-meter	
	Zyklen	1	
	Dauer	30 min	
	Temperatur	60°C	
10	Wasserhärte	3 mmol/l	
	Farbstoffeintrag	Lösung	Farbgewebe
	Prüfgewebe	2,5 g Baumwollnessel (gebleicht)	
	Flottenmenge	250 ml	
15	Waschmittel	Waschmittel A	Waschmittel B
	Waschmittel- konzentration	5,0 g/l	4,5 g/l

20 Tabelle 2: Waschmittelzusammensetzungen

	Inhaltsstoffe	Waschmittel A [%]	Waschmittel B [%]
25	Lineares C <sub>10</sub> /C <sub>13</sub> -Alkylbenzolsulfo- nat-Na-Salz (50 %ig)	7,0	8,6
	Fettalkoholsulfat-Na-Salz	-	2,7
	Additionsprodukt von 7 mol Ethylenoxid an 1 mol C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -oxo- alkohol	5,4	-
30	Additionsprodukt von 10 mol Ethylenoxid an 1 mol C <sub>13</sub> /C <sub>15</sub> -oxo- alkohol	-	6,3
	Zeolith A	27,5	55
	Na-citrat * 5,5 H <sub>2</sub> O	-	9,0
35	Seife	1,75	-
	Copolymerisat aus 70 Gew.-% Acryl- säure und 30 Gew.-% Maleinsäure, Molmasse 70 000	3,75	4,0
	Na-carbonat	15,0	6,0
40	Na-sulfat	27,75	5,8
	Carboxymethylcellulose	0,6	0,5
	Wasser	8,85	-
45	Testsubstanz	1,0	1,0

## 19

Die gemäß den Beispielen hergestellten Polymeren wurden in den Waschserien 1 und 2 geprüft. Die Ergebnisse sind in den Tabelle 3 und 4 wiedergegeben.

5 Tabelle 3: Waschserie 1 (Prüfung mit Farbstofflösungen)

		Direkt- blau 71	Direkt- schwarz 22	Direkt- blau 218	Direkt- orange 39
10	Polymer 1	97,0 %	95,6 %	99,8 %	17,4 %
	Polymer 5	96,7 %	92,8 %	99,8 %	14,4 %
	Polymer 6	96,6 %	88,1 %	99,7 %	16,4 %
15	Vergleichsbeispiel 5 (Polyvinylpyrrolidon mit K-Wert 30)	95,6 %	79,4 %	25,9 %	1,5 %

Tabelle 4: Waschserie 2 (Prüfung mit Farbgeweben)

20		Direkt- blau 71	Direkt- schwarz 22	Direkt- rot 212	Direkt- orange 39
	Polymer 8 (ZK228/36)	61,2 %	83,4 %	67,8 %	40,7 %
25	Vergleichsbeispiel 6 (Polyvinylpyrrolidon mit K-Wert 30)	45,8 %	55,6 %	43,8 %	29,9 %
30	Vergleichsbeispiel 7 (Copolymer aus Vinylpyrroli- don/Vinylimidazol 1:1, K-Wert 18)	53,5 %	66,5 %	67,7 %	37,9 %

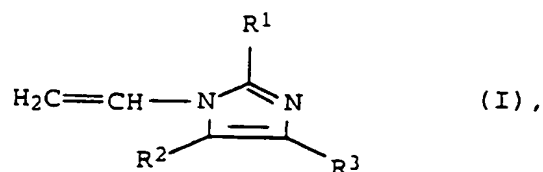
Die Waschergebnisse der Tabelle 3 zeigen, daß die erfindungs-  
gemäßen Copolymeren sehr gute Wirksamkeit als Farbübertragungs-  
inhibitoren besitzen und den in Waschmittel vielfach eingesetzten  
Farbübertragungsinhibitor Polyvinylpyrrolidon deutlich übertref-  
fen. Die Tabelle zeigt auch, daß die Verbesserung der Wirksamkeit  
bei vielen Direktfarbstoffen auftritt und nicht auf einzelne Ver-  
treter beschränkt ist.

Die Waschergebnisse der Tabelle 4 zeigen, daß auch bei der  
praxisnahen Prüfung mit Farbgeweben hervorragende Wirkung als  
Farbübertragungsinhibitor zu beobachten ist. Auch hier werden  
bekannte Vergleichspolymere deutlich in der Wirkung übertroffen.

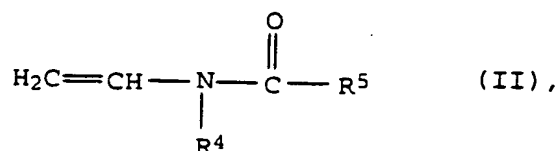
## Patentansprüche

1. Wasserlösliche Copolymerisate, die Vernetzer einpolymerisiert  
 5 enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß sie erhältlich sind durch radikalisch initiierte Lösungspolymerisation von

- a) 10 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Vinylimidazols der  
 10 Formel



15 in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sind und für H,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl stehen,  
 Monomere der Formel



20 in der  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleich oder verschieden sind und für H,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl stehen oder einen Ring aus 3 bis  
 5 Methylengruppen miteinander bilden,  
 30 N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 4-Vinylpyridin-N-oxid  
 oder Mischungen der genannten Monomeren,

- b) 0 bis 89,5 Gew.-% anderen copolymerisierbaren mono-  
 35 ethylenisch ungesättigten Monomeren und

- c) 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines als Vernetzer  
 wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch  
 ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen

40 in Wasser und/oder polaren organischen Lösemitteln in Gegen-  
 wart von Polymerisationsreglern, wobei man auf 1 Gew.-Teil  
 Vernetzer 0,1 bis 5 Gew.-Teile Polymerisationsregler ein-  
 setzt.

## 21

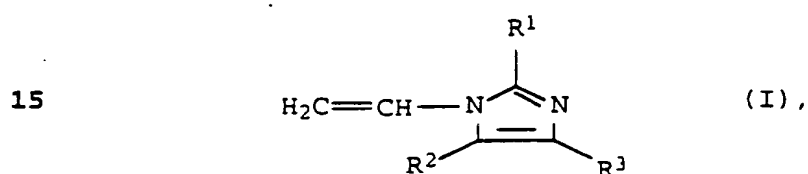
2. Wasserlösliche Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Monomere der Gruppe (a) 1-Vinylimidazol und/oder 1-Vinylpyrrolidon einpolymerisiert enthalten.

5

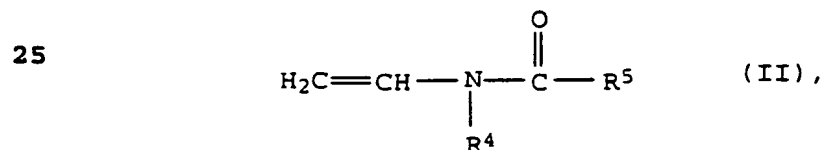
3. Verfahren zur Herstellung der wasserlöslichen Copolymerisate nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) 10 bis 99,5 Gew.-% mindestens eines Vinylimidazols der Formel

10



- 20 in der  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{R}^3$  gleich oder verschieden sind und für H,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl stehen, Monomere der Formel



- 30 in der  $\text{R}^4$  und  $\text{R}^5$  gleich oder verschieden sind und für H,  $\text{C}_1$ - bis  $\text{C}_4$ -Alkyl stehen oder einen Ring aus 3 bis 5 Methylengruppen miteinander bilden, N-Vinyloxazolidon, N-Vinyltriazol, 4-Vinylpyridin-N-oxid oder Mischungen der genannten Monomeren,

35

- b) 0 bis 89,5 Gew.-% anderen copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren und

- 40 c) 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines als Vernetzer wirkenden Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, nichtkonjugierten Doppelbindungen

45 einer Lösungspolymerisation in Wasser und/oder polaren organischen Lösemitteln in Gegenwart von Polymerisationsreglern unterwirft, wobei man auf 1 Gew.-Teil Vernetzer 0,1 bis 5 Gew.-Teile Polymerisationsregler einsetzt.

## 22

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Polymerisationsregler organische Verbindungen einsetzt, die Schwefel in gebundener Form enthalten.
5. Verwendung der wasserlöslichen Copolymerisate nach Anspruch 1 als Zusatz zu Waschmitteln.

10

15

20

25

30

35

40

45



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No  
PCT/EP 96/02179A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C08F26/00 C11D3/37

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C08F C11D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE,A,43 41 072 (BASF) 8 June 1995 see claims 1,6	1-5
P,X	EP,A,0 709 411 (BASF) 1 May 1996 see claim 1	1
A	DE,A,32 09 224 (BASF) 15 September 1983 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \* "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \* "E" earlier document but published on or after the international filing date
- \* "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \* "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \* "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \* "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \* "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \* "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 September 1996

Date of mailing of the international search report

25. 10. 96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Cauwenberg, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 96/02179

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-4341072	08-06-95	CA-A- 2175353 WO-A- 9515345 EP-A- 0731813	08-06-95 08-06-95 18-09-96
EP-A-709411	01-05-96	DE-A- 4438706 CA-A- 2161576	02-05-96 30-04-96
DE-A-3209224	15-09-83	EP-A- 0088964 JP-C- 1675347 JP-B- 3039087 JP-A- 58174406 US-A- 4451582	21-09-83 26-06-92 12-06-91 13-10-83 29-05-84

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 96/02179

**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
IPK 6 C08F26/00 C11D3/37

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 6 C08F C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE,A,43 41 072 (BASF) 8.Juni 1995 siehe Ansprüche 1,6	1-5
P,X	EP,A,0 709 411 (BASF) 1.Mai 1996 siehe Anspruch 1	1
A	DE,A,32 09 224 (BASF) 15.September 1983 in der Anmeldung erwähnt	

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

27. September 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25. 10. 96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cauwenberg, C

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02179

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE-A-4341072	08-06-95	CA-A- 2175353	08-06-95
		WO-A- 9515345	08-06-95
		EP-A- 0731813	18-09-96
-----			
EP-A-709411	01-05-96	DE-A- 4438706	02-05-96
		CA-A- 2161576	30-04-96
-----			
DE-A-3209224	15-09-83	EP-A- 0088964	21-09-83
		JP-C- 1675347	26-06-92
		JP-B- 3039087	12-06-91
		JP-A- 58174406	13-10-83
		US-A- 4451582	29-05-84
-----			